

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-509910

(P2004-509910A)

(43) 公表日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int.Cl.⁷

A61K 6/083

F1

A61K 6/083 500

テーマコード(参考)

4C089

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2002-530027 (P2002-530027)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月10日 (2001.9.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年3月25日 (2003.3.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/042120
 (87) 国際公開番号 W02002/026196
 (87) 国際公開日 平成14年4月4日 (2002.4.4)
 (31) 優先権主張番号 60/235,407
 (32) 優先日 平成12年9月26日 (2000.9.26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 503111023
 トーマス・アール・パタッカ
 アメリカ合衆国 オハイオ州 44131
 インディペンデンス、ラトニア・ロード
 6326
 (71) 出願人 503111034
 グレゴリー・ジー・パタッカ
 アメリカ合衆国 オハイオ州 44131
 インディペンデンス、メドウブルック・
 ブールバード 6798

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯被覆組成物

(57) 【要約】

約0.5～約30重量%の膜形成性ポリマーと、約10～約99.5重量%の溶媒と、約0.05～約40重量%のレオロジー調整剤と、必要であれば約0.01～約5重量%の分散剤または可塑剤と、オプションとして最大約30重量%の乳白剤または着色剤との混合物である、歯を被覆するための膜形成性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

歯を被覆するための膜形成性組成物であって、

A) 前記組成物の重量に基づいて約 0.5 ～ 約 30 重量%の膜形成性ポリマーと、

B) 前記組成物の重量に基づいて約 10 ～ 約 99.5 重量%の溶媒と、

C) 前記組成物の重量に基づいて約 0.01 ～ 約 40 重量%のレオロジー調整剤と、

D) オプションとして、前記組成物の重量に基づいて最大約 30 重量%までの乳白剤または着色剤と、

を含んでなる前記組成物。

【請求項 2】

前記膜形成性ポリマーが天然ポリマーおよび合成ポリマーからなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記膜形成性ポリマーが(メタ)アクリレートコポリマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記膜形成性ポリマーが、エチルアクリレートと、メチルメタクリレートと、トリメチルアンモニオエチルメタクリレートの共重合体の塩である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記膜形成性ポリマーが約 1 ～ 約 20.0 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

さらに分散剤または可塑剤を含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記組成物の重量に基づいて約 0.01 ～ 約 15 重量%の量で分散剤または可塑剤をさらに含んでなる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記分散剤がポリオキシエチレンソルビタンモノオレエートである、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記分散剤または可塑剤が約 0.1 ～ 約 5.0 重量%の量で存在する、請求項 7 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記溶媒がエタノールである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記溶媒が約 60.0 ～ 約 80.0 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記レオロジー調整剤がヒドロキシプロピルセルロースである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記レオロジー調整剤が約 0.05 ～ 約 40.0 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記乳白剤が二酸化チタンである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 15】

前記乳白剤または着色剤が約 0.01 ～ 約 30 重量%の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、歯を被覆するための膜形成性被覆剤に関する。それは一時的な被膜であり、最終的に摩滅するか、または、都合によりあるいは所望により容易に除去することができる。

【0002】

【従来技術】

一時的な保護被膜または剥離可能な保護被膜が知られている。例えば、Robertsonらに対する米国特許第5,191,014号には、仕上がったばかりの自動車の疎水性塗料の上に塗布されるが、容易に剥離することができる一時的な保護水性被覆組成物が教示されている。前記組成物は、(メタ)アクリル酸と、アルカリ性状態下で溶解する10,000~200,000の分子量を有するコポリマー被膜を形成するステープルモノマーとの共重合体である。Robertsonらに対する米国特許第5,330,788号には、物品の表面を保護するための一時的な被膜が教示されている。前記被膜は膜形成性アクリルポリマーであり、耐候性であるがアルカリ性状態下では溶解する。Skellyらに対する米国特許第5,916,674号には、活性表面の活性性を保護するための剥離可能な保護膜を有する物品が開示されている。前記膜形成性物質は水溶性であり、ビニルピロリドンおよびビニルアセテートポリマーであることが好ましい。Salamonに対する米国特許第5,945,462号には、ガラス、金属、セラミック、プラスチックおよび他の建材の如き精密面のための一時的な保護被膜が開示されており、前記被膜は、少なくとも1種の親水性ペンダント基を有する(メタ)アクリレート末端封止有機プレポリマー樹脂である。この膜形成性システムはモノマーおよびプレポリマーの反応性硬化に依存している。

10

20

【0003】

歯の外見の美容的改善および修正を教示している特許がいくつか存在する。例えば、Cohenに対する米国特許第6,036,494号には、Bis-GMA(化合物)(ビスフェノールジグリシジルメタクリレート)またはガラスアイオノマーの使用が教示されている。これらの被覆剤は、歯の表面でモノマーおよび/またはプレポリマーから反応ししかも着色することができる。しかしながら、一旦塗布されると、歯からシェルコーティングを取り除くための歯科用ピックまたは器具を用いないと取り除くことはできない。Homolaに対する米国特許第5,980,868号には、歯の表面を保護するための歯科用デリバリシステムが開示されている。前記Homolaの組成物から、移動剤またはバリア層として機能する脂肪質/ろう質ベースの保護被膜が得られるが、前記被膜が一時的な剥離可能な被膜であるとは思えない。Santucciらに対する米国特許第4,512,743号には、歯の表面に塗布することができる重合性組成物が教示されているが、この組成物は、該被覆剤を塗布する前に歯の表面にエッチングを施す必要がある。Sandhamらに対する米国特許第4,883,534号および4,496,322号には、歯科用途に用いることのできる抗菌剤を含有するワニスが開示されており、このワニスを歯に塗布することによって、事実上目には見えなくとも抗菌剤を持続放出する透明、半透明または歯と同色のフィルムが得られる。これは、感染を処置するために用いられるフィルムであって、液体のワニスベースを塗布することによって取り除くことができる。Barnesらに対する米国特許第5,430,074号には、空隙を埋めるための、歯肉と同色の歯科用複合材料を提供し、且つ、歯の顔面側の臨床歯冠の外観を短くする歯科用補修キットが教示されている。その組成物はメタクリレート樹脂である。構成材料は、キット内に別々に収められており、組み合わせられて歯に塗布される。前記組成物は反応性であり、一時的な剥離可能な組成物とは考えられていない。Suchanらに対する米国特許第4,032,627号には、一時的に塗布された後、溶媒で除去される歯科用白色化性美容組成物が教示されている。除去にはアルカリ性溶液が必要とされる。Orlowskikらに対する米国特許第4,648,845号には、アクリレートおよびメタクリレートの如き化学硬化性または光硬化性樹脂をベースとした修復材を歯科鑄造修復のベースメタルに間接的に接着させる方法が開示されている。Orlowskikの組成物は、一時的な剥離可能な被膜剤としての使用は意図されていない。

30

40

50

【0004】

従来技術の被膜全般は、容易に剥離することができる一方で、歯への使用は示唆されておらず、歯に使用される剥離可能な被膜を剥離するには特別な器具または組成物が必要とされる。従来技術の被膜は、反応性のモノマーと、プレポリマーと、必要であれば、有機過氧化物および感光性化合物の如き反応性の高い開始剤とから作られていた。すべての実質的に反応性である化学システムは、生体組織の標準的な化学的性質に影響を及ぼす能力を有し、かつ、危険、不要、そして時々有毒かつ有害な変化をもたらすことがある。同様に、上記溶媒システムは、一般に、反応性種を含有する有毒化合物を含んでいる。従来技術の被膜は、酸／塩基のバランスの変化、特に塩基性条件への傾き、による剥離または劣化を起こしやすい。酸性状態および塩基性状態は、共に、食事および歯磨きをはじめとする日々の行動に見られるものである。一般的な行動において膜剥離の状態が見られる場合、膜は、時期尚早で、おそらく予想外で厄介な剥離を起こしやすい。

10

【0005】

【発明の開示】

本発明は、歯を被覆するための一時的なまたは剥離可能な膜を形成する組成物である。前記組成物は、天然または合成の膜形成性ポリマーと、溶媒と、レオロジー調整剤と、必要であれば分散剤または可塑剤と、オプションとして乳白剤または着色剤との混合物である。前記組成物は、ブラシで歯の表面に塗布されることが好ましい。使用者は、歯に一時的な着色を施したり、汚れたり色合いの良くない歯を隠したりすることができる。被膜が不要になったときには簡単にはがれる。本願明細書に記載されている膜形成性システムは、引用された従来技術と比べていくつかの利点がある。

20

【0006】

本発明の膜形成性システムは、"Handbook of Pharmaceutical Excipients, 2nd ed"に記載されている経口投与可能な成分を含んで成る。本発明の化合物は薬学調製品への使用が安全であることが証明されているので、使用可能であり、且つ、好ましい。さらに、本発明の化合物からは、酸／塩基の変化とは無関係に水溶性を示さず、且つ、一時的な剥離可能な膜として有用な耐久性を有する膜が得られる。本発明は、意図される使用目的において安全であり、予定された期間中良好な性能を示し、そして必要に応じて容易かつ安全に剥離することができる見栄えの良い被膜を形成する製品である。

30

【0007】

【好ましい実施態様】

本発明は、歯を被覆するための膜形成性組成物である。前記組成物は、膜形成性ポリマーと、溶媒と、レオロジー調整剤と、必要であれば分散剤または可塑剤と、オプションとして乳白剤または着色剤との混合物である。

【0008】

膜形成剤は、通常用いられるゴム、樹脂、滲出物、ゼラチンおよびケラチンの如き動物由来生成物および副生成物、植物抽出物、アルギナート、セルロース、ガラクトマンナン、キサンタンガムの如き細菌生成物といった天然ポリマー、およびメチルー、ヒドロキシプロピルー、アセテートフタレート、アセテート、メトキシ、ヒドロキシプロポキシ、アセチル、フタリル、加水分解産物、塩(Li、Na、K、Ca、Mg、Al、Zn、B、Fe、Cu、Ni)、またはこれらの組み合わせまたは関連する反応副生成物といった前記天然ポリマーの誘導体のいずれでもよい。また、前記膜形成剤は、米国特許第2,798,053号、3,940,351号、5,034,486号、5,034,487号、5,034,488号、4,062,817号、3,940,351号、2,340,110号、2,340,111号および2,533,635号に記載されているものをはじめとする、(メタ)アクリル酸ホモポリマーおよびコポリマーの如き膜形成の技術分野において公知のモノマーから誘導される、架橋されたまたは実質的に線状のホモポリマー、コポリマー、インターポリマー、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーなどの合成ポリマーでもよい。前記特許は、主に、官能性および置換が異なるオレフィン性不飽和部分に

40

50

関するものであり、それらの開示内容は本願明細書に引用されて合体される。前記膜形成性ポリマーは、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のアクリル系またはメタクリル系、すなわち（メタ）アクリル酸ポリマーまたはコポリマーであることが好ましい。好ましいアクリルポリマーは、Rohm Pharma GmbH社から入手できるEudragit RS 100であり、これは、アクリル酸エチルと、メタクリル酸メチルと、トリメチルアンモニオエチルメタクリレートとの共重合体の塩である。使用可能な他のポリマーとしては、エチルセルロース、ポリ酢酸ビニル、アミノアルキルメタクリレート共重合体、キチン、キトサン、ワックス型被覆剤等が挙げられる。もう1つの膜形成性ポリマーは、インドのAhmedabadにあるCorel Pharma-Chem社製のAcrycoat 100であり、これは、アクリル酸エチルと、メタクリル酸メチルと、トリメチルアンモニオエチルメタクリレートとの共重合体の塩である。重要な点は、このポリマーが口内での使用に適しており、膜を形成し、十分な強度および接着性を有し、そして後から剥離することができることである。前記膜形成性ポリマーは、全混合物の重量に基づいて約1～約30重量%の量で存在するが、5～20重量%の量が好ましく、約10重量%がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0009】

所望の用途／基質に対して好適であると思われる任意の溶媒が用いられる。この場合、コスト、色、使い易さ、毒物学、環境への影響、規制状況、膜の形成および光沢、レベリング、味、可撓性、表面硬度、引張り強度、モジュラス、耐摩耗性、防汚性、多孔性、目的の化合物の放出／保持／吸収、接着力、凝集力および剥離し易さの如き最終特性に対する影響が考慮される。前記溶媒の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、水、メチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、シクロヘキサノン、シクロヘキサン、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、酢酸メチルグリコール、トルエン、ベンゼン、ジエチルエーテル、ベンジルアルコール、およびグリセリンが挙げられる。前記溶媒は、混合物の総重量に基づいて約10～約99.5重量%の量で存在するが、全混合物の重量に基づいて約60～約90重量%であることが好ましく、80重量%の量であることがさらに好ましい。

【0010】

レオロジー調整剤は、混合物が流れ落ちたり、垂れたりせずに垂直面上に留まっていられるように混合物の流動性を調節するように選択される。前記レオロジー調整剤は、ラポナイト、ベントナイト等の如きクレーおよび塗料および被覆剤に用いられることでよく知られている増粘剤級のシリカの如き公知の無機レオロジー調整剤、通常用いられるゴム、樹脂、滲出物、ゼラチンおよびケラチンの如き動物由来生成物および副生成物、植物抽出物、アルギナート、セルロース、ガラクトマンナン、キサンタンガムの如き細菌生成物、およびメチルー、ヒドロキシプロピルー、アセテートフタレート、アセテート、メトキシ、ヒドロキシプロポキシ、アセチル、フタリル、加水分解産物、塩（Li、Na、K、Ca、Mg、Al、Zn、B、Fe、Cu、Ni）、またはこれらの組み合わせのいずれでもよい。また、前記レオロジー調整剤は、米国特許第2,798,053号、3,940,351号、5,034,486号、5,034,487号、5,034,488号、4,062,817号、3,940,351号、2,340,110号、2,340,111号および2,533,635号に記載されているものをはじめとする、（メタ）アクリル酸ホモポリマーおよびコポリマーの如きレオロジーの調整に通じた業者らに周知のモノマーから誘導される、架橋されたまたは実質的に線状のホモポリマー、コポリマー、インターポリマー、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーなどの合成ポリマーレオロジー調整剤でもよい。好ましいレオロジー調整剤は2-ヒドロキシプロピルセルロースである。他のレオロジー調整剤としては、Novel Inc.社製のCarbopolポリマー、Corel Pharma-Chem社製のAcrypolポリマーおよびSNP Inc.社製のS-1700-Lシリーズのポリマーの如き架橋アクリル酸ポリマーおよ

びコポリマーが挙げられる。前記レオロジー調整剤は、全混合物の重量に基づいて約0.01～約40重量%の量で存在するが、1重量%の量が好ましい。

【0011】

分散剤は、粒子分散、特に色素分散に関わる技術分野において公知である数多くの分散剤から、所望の用途および／または基質に適合する分散剤を選ぶことができる。ポリマーの成分を混ぜ合わせて分散させることができるのであれば分散剤または可塑剤が必要ない場合がある。こういうことは通常無いが、選択されるポリマーに左右される。また、前記溶媒の選択について説明した理由で分散剤を選んでもよい。分散剤の例としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油誘導体、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール（PEG）10、ポリプロピレングリコール（PPG）、ポリエチレンーポリプロピレン共重合体／ブロック共重合体（PEG／PPG）、不飽和ポリオキシエチレンエーテル、シリコンコポリオール、パーフルオロアルキルコポリオールが挙げられる。分散剤は全混合物の重量に基づいて約0.01～約5重量%の量で存在するが、0.5重量%の量がさらに好ましい。

【0012】

可塑剤は、特に膜の性質を変えるために、あるいは、主に溶媒、分散剤または他の膜形成成分などの他の機能のために添加してもよい。これらの添加剤は、プラスチック形成およびフィルム形成の技術分野において周知である。可塑剤の例としては、PEG、PPG、PEG／PPG、フタル酸エステル、リン酸エステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、グルタル酸エステル、セバシン酸エステル、脂肪酸エステルまたはペンタエリスリトールまたはそれらのエポキシド、クエン酸エステル、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、酪酸エステル、エチル酪酸エステル、エチルヘキサン酸エステル、グリコールエステル、安息香酸エステル、トリメリット酸エステル、スルホン酸エステル、スルホンアミド、アニリド、アルコール、エーテル、ケトン、およびアビエチン酸誘導体が挙げられる。前記分散剤は、全混合物の重量に基づいて約0.01～約5重量%の量で存在するが、0.5重量%の量が好ましい。20

【0013】

着色剤または乳白剤としては、可溶性化合物、不溶性化合物、および着色に関わる技術分野において公知である前記可溶性化合物および不溶性化合物の混合物が挙げられる。着色剤または乳白剤の例としては、二酸化チタン、酸化鉄およびそれらの水和物、カーボンプラック、タルク、クレー、染料、レーキ、金および各種顔料が挙げられる。前記着色剤または乳白剤は、全混合物の重量に基づいて約0（すなわち無し）～約30重量%の量で存在するが、約1～約10重量%の量が好ましい。着色剤は、周りの歯に合う色でもよいし、運動行事や休日に入った色、一時的な金歯または暗がりや光る色などの本来の歯の色とは異なる色であってもよい。30

【0014】

さらに、特に、加工中の生成物、加工済みの生成物、またはそれから得られた膜の他の望ましい特性を向上させるために化合物を添加してもよい。また、他の主要な利益のために添加された多官能成分から同様の特性を得ることも可能である。そのような望ましい特性としては、前記溶媒の選択において列挙した考慮点を挙げることができる。40

【0015】

本発明の組成物は、主に歯の被覆剤として用いられるが、保護壁、拡散制限剤、徐放性被膜、薬物のキャリア、低濃度長期漂白または表面処理剤、抗菌剤（クロルヘキシジン）、または同様な用途として用いることもできる。

【0016】

本発明の組成物は、吹き付け、はけ塗り、または他の手頃な方法で塗布される。どの方法を用いるかは重要ではないが、はけ塗りが最も実用的かつ好ましい。塗布器具も重要ではないが、前記組成物を塗布するのに手頃な方法の1つとして、チューブの先端に被覆剤を送るための吸い上げ器を備えたチューブが挙げられる。この先端を歯に押し付けることに50

よって被覆剤が出てくる。この種の器具は「マジックペン」に似ている。他の器具としては、マニキュア液用の瓶およびブラシと同等のもの、および、化粧品を付けるためのフェルトパッドが挙げられる。

【0017】

本発明の被覆剤は、見栄えの良くない歯を被覆する化粧液として用いられる。本発明の被覆剤は歯の表面に塗布することができるが、容易に剥離することができるので永久的な補修ではない。本発明の被覆剤は、歯の表面や古くなったり変色した詰め物を被覆したり、歯肉の後退による歯冠の黒い縁を被覆したり、歯冠を取り替えなくても済むように合わなくなった歯冠を被覆したりするのに用いることができる。本発明の被覆剤は、根管治療または大きなアマルガム充填に因る灰色のために灰色の外観を有する歯を被覆するのにも用いることができる。本発明の被覆剤は、色を除いて、歯の性質を変えることは全く無く、また、剥離することができる。本発明の被覆剤は、漂白、接着、クラウンまたはベニアの公認の専門家を必要としないように設計されているため、価格的に手頃である。必要ではないが、所望であれば、接着力を高め、且つ、保持時間を長くする目的で、（歯科医が行うのであれば）クエン酸洗浄液またはリン酸（濃度33%）処理を用いて歯の表面をエッチングしてもよい。

【0018】

【実施例】

下記実施例は本発明を説明するものであり、本発明の適用範囲を限定するものではない。

【0019】

実施例1：

成分	重量%	機能
エタノール	79.10	溶媒／防腐剤
Eudragit RS 100	10.00	膜形成剤／レオロジー調整剤
Klucel HF Pharm	00.60	レオロジー調整剤／膜形成剤
Tween 80	00.30	分散剤／可塑剤
二酸化チタン	10.00	乳白剤／着色剤
合計：	100.00	

【0020】

調製：

1. （オプション）Eudragitを凍結粉碎して粉末状にし、溶けやすくする。
2. Eudragitをエタノールに溶かす。
3. このEudragit溶液にTween 20を添加し、高せん断条件（ローターステーター、コロイドミル、ボールミル等）下において二酸化チタンを同Eudragit溶液に分散させる。必要なせん断力が膜形成剤に悪影響を及ぼす場合、本工程は工程1の前に行ってもよい。
4. 得られたEudragit溶液にKlucelを分散させ、適度なせん断力（マリンインペラー等）で攪拌し、前記Klucelを完全に溶かし、かつ、拡散させる。

【0021】

膜被覆剤の除去は、元のキャリア溶媒媒体として70%のエタノールまたは同等の組成の溶液を用いて容易かつ安全に行うことができる。これにより、口腔内で日常見られそうにない制御された穏やかな条件下における膜の除去が可能となるので、膜の時期尚早な剥離が防止されることになる。実施例1の膜は、大きな変化も無いまま4日間持ちこたえたが、その時点で、水中エタノールの80%溶液を用いて約1分程で容易に、きれいに、かつ、完全に剥離した。

【0022】

【表1】

10

20

30

40

選択した成分の説明:

成分	説明	供給元
Eudragit RS 100	エチルアクリレートと、メチルメタクリレートと、トリメチルアンモニオエチルメタクリレート(EA:MA:TMAE MA=1:2:0.1)との共重合体の塩、Mw=150,000	Rohm Pharm GmbH
Klucel HF Pharm	2-ヒドロキシプロピルセルロース	Aqualon
Tween 80	ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート	ICI

10

【0023】

本発明の前記実施態様は、説明および記述の目的で呈示された。これらの説明および実施態様は、本発明を網羅するものではなく、本発明を開示された具体的な形態に限定するものでもない。前記開示内容を踏まえた上での多くの修正および変更が可能であることは明らかである。前記実施態様は、本発明の原理およびその実際の応用を最も良く説明するために選択および説明されたものであり、これにより、当業者らが本発明をその各種実施態様において、考えられる特定の用途に適した各種修正を加えて、もっともうまく利用できるようになる。本発明は下記請求の範囲によって規定されることが意図される。

20

【国際公開パンフレット】

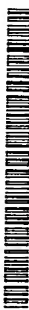
(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
4 April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/26196 A1

- (51) International Patent Classification: A61K 6/00, 6/03, 6/02
- (21) International Application Number: PCT/US01/42120
- (22) International Filing Date: 10 September 2001 (10.09.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/235,407 26 September 2000 (26.09.2000) US
- (73) Applicants and
(72) Inventors: PATACCA, Thomas, R. [US/US]; 6326 Latoria Road, Independence, OH 44131 (US); PATACCA, Gregory, G. [US/US]; 6798 Meadowbrook Boulevard, Independence, OH 44131 (US); FRATE, Dennis, M. [US/US]; 3675 West 135th Street, Cleveland, OH 44111 (US).
- (74) Agent: MOXON, George, W., II; Bronze McDowell, 500 First National Tower, Akron, OH 44302-1471 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/26196 A1

(54) Title: TOOTH COATING COMPOSITION

(57) Abstract: A film forming composition for coating teeth which is a mixture of about 0.5 % to about 30 % by weight of a film forming polymer; about 10 % to about 99.5 % by weight of solvent; about 0.05 % to about 40 % by weight of a rheology modifier; about 0.01 % to about 5 % by weight of a dispersant or plasticizer, if necessary; and optionally up to about 30 % by weight of an opacifier or enhancer.

WO 02/26196

PCT/US01/42120

TOOTH COATING COMPOSITION

Background of the Invention

The present invention is directed to a film forming coating for coating teeth. It is a temporary coating which will eventually wear off or may be easily removed when convenient or desired.

Temporary protective coatings or removable protective coatings are known. For example, U.S. Patent No. 5,191,014, to Roberts et al., teaches a temporary protective aqueous coating composition which is applied to the hydrophobic paint work of newly finished motor vehicles, and yet is easily removable. The composition is a copolymer of (meth)acrylic acid, and a staple monomer, which creates a copolymer coating having a molecular weight of 10,000 to 200,000 that is soluble under alkaline conditions. U.S. Patent No. 5,330,788, to Roberts, teaches a temporary coating to protect the surface of an article, which coating is weather resistant but soluble under alkaline conditions and which is a film-forming acrylic polymer. U.S. Patent No. 5,916,674, to Skelly, et al., discloses an article having a removable protective film to protect the activated nature of an activated surface. The film-forming substance is water soluble, preferably a vinylpyrrolidone and vinyl acetate polymer. U.S. Patent No. 5,945,462, to Salamon, discloses temporary protective coatings for precision surfaces such as glass, metals, ceramics, plastic and other materials of construction where the coating is a (meth)acrylate-capped organic prepolymer resin having at least one pendent hydrophilic group. This film-forming system is dependent on reactive curing of monomers and prepolymers.

There are patents which teach cosmetically improving and altering the appearance of teeth, such as U.S. Patent No. 6,036,494, to Cohen, which teaches the use of a Bis-GMA (compound) (bisphenol diglycidylmethacrylate) or a glass ionomer. The coatings are reacted from monomers and/or prepolymers at the dental surface and can be pigmented. But once coated, it cannot be removed without using a dental pick or tool to remove the shell coating from the tooth. U.S. Patent No. 5,980,868, to Homola, et al., discloses a dental delivery system for the protection of surfaces of teeth. The Homola composition provides a protective coating of fatty/waxy base which functions as a transfer agent or barrier stratum, but it does not appear to be a temporary removable coating. U.S. Patent No. 4,512,743, to Santucci et al., teaches a polymerizable composition which can be applied to the surface of teeth, but it requires the etching of the tooth surface before applying the coating. U.S. Patent No. 4,883,534, and U.S. Patent No. 4,496,322, both to Sandham, et al., teach a varnish containing

WO 02/26196

PCT/US01/42120

a dentally acceptable antimicrobial agent which can be painted on teeth to give a transparent, translucent or tooth colored film which is effectively invisible but provides sustained release of the antimicrobial agent. This is a film which is used to treat infection and can be removed by the application of the liquid varnish base. U.S. Patent No. 5,430,074, to Barnes, et al., teaches a dental restoration kit which provides a gum-colored dental composite for restoring cavities and shorten the appearance of clinical crown on the facial surface of a tooth. The composition is a methacrylate resin. The components are presented separately in a kit for combination and application to the tooth. The composition is reactive and is not considered a temporary removable composition. U.S. Patent No. 4,032,627, to Suchan, et al., teaches a tooth whitening cosmetic composition that is applied temporarily and then removed with solvent. An alkaline solution is necessary for removal. U.S. Patent No. 4,648,845, to Orlowski et al., teaches a method for indirect bonding of chemically or light curable resin-based restoratives such as acrylates and methacrylates to the base metal of dental cast restorations. The composition of Orlowski is not intended to be a temporary removable coating.

While the prior art coatings in general can be easily strippable, they are not suggested for use on teeth, and the coatings that are used for teeth which are removable require special tools or compositions to subsequently remove the coatings. The prior art coatings have been created from reactive monomers, prepolymers, and where necessary, highly reactive initiators like organic peroxides and light sensitive compounds. Any substantially reactive chemical system has the ability to affect the normal chemistry of living tissue and produce unsafe, unwanted, and sometimes toxic and detrimental changes. Likewise, the solvent systems described have included generally toxic compounds including reactive species. The prior art coatings have also been subject to removal or degradation by changes in acid/base balance, most notably toward basic conditions. Acidic and basic conditions are both found in day-to-day activities including eating and tooth brushing. When the conditions of film removal are found in common activities, the film is subject to premature and possibly unexpected and embarrassing removal.

30 Summary of the Invention

The present invention is to a temporary or removable film forming composition for coating teeth which is a mixture of a natural or synthetic film forming polymer, a solvent, a rheology modifier, a dispersant or plasticizer, if necessary, and optionally an opacifier or colorant. It is applied to teeth preferably by brushing it on the tooth surface. The user can

WO 02/26196

PCT/US01/42120

create temporary colors for the teeth or cover blemished or off color teeth. When the coating is no longer desired, it is readily stripped off. The film-forming system contained herein has several advantages over the cited prior art.

The film-forming system of the present invention comprises orally acceptable ingredients, which, individually, are described in the "Handbook of Pharmaceutical Excipients, 2nd ed". The compounds of the present invention are acceptable and preferred for their demonstrated safety in pharmaceutical preparations. They also produce a film that shows no water solubility invariant of acid/base changes and which has a useful durability as a temporary and removable film. The present invention is a product that gives an aesthetically pleasing coating that is safe in its intended use, shows good performance over a planned duration, and is easily and safely removable when desired.

Detailed Description of the Invention

The present invention is a film forming composition for coating teeth which is a mixture of a film forming polymer; a solvent; a rheology modifier; a dispersant or plasticizer, if necessary; and optionally an opacifier or colorant.

Film formers may be any of the natural polymers including commonly used gums, resins, exudates, animal rendering products and byproducts, such as gelatin and keratin, plant extracts, alginates, cellulose, galactomannans, bacterial products, such as Xanthan gum, and derivatives of these natural polymers, including methyl-, hydroxypropyl-, acetate phthalate, acetate, methoxy, hydroxypropoxy, acetyl, phthalyl, hydrolysates, and salts (Li, Na, K, Ca, Mg, Al, Zn, B, Fe, Cu, Ni), or combinations thereof or associated reaction byproducts. They may also be synthetic polymers, including homopolymers, copolymers, interpolymers, block polymers, or graft polymers, either crosslinked or substantially linear, derived from monomers known to film forming arts such as (meth)acrylic acid homo- and copolymers, including those to be found in U.S. Patents 2,798,053; 3,940,351; 5,034,486; 5,034,487; 5,034,488; 4,062,817; 3,940,351; 2,340,110; 2,340,111; 2,533,635; the disclosures of which are incorporated herein by reference; and which are directed mainly at olefinically unsaturated moieties of various functionality and substitution. The film forming polymer is preferably an acrylic or methacrylic, i.e., (meth)acrylic acid polymer or copolymer, including acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, etc. A preferable acrylic polymer is available from Rohm Pharma GmbH as Eudragit RS 100 and it is the salt of a copolymer of ethyl acrylate, methyl methacrylate, and trimethyl ammonioethylmethacrylate. Other polymers that could be used include ethylcellulose,

WO 02/26196 PCT/US01/42120
 polyvinyl acetate, aminoalkyl methacrylate copolymer, chitin, chitosan, wax-type coatings, and the like. Another film forming polymer is Acrycoat acrylic and methacrylic polymers from Correl Pharma-Chem, Ahmedabad, India. What is important is that the polymer is appropriate for use in a mouth and forms a film, has sufficient strength, adheres, and can be subsequently removed. The film former is present in an amount of about 1% to about 30% by weight based upon the weight of the total mixture, although an amount of 5 to 20% by weight is preferred, with about 10% being further preferred.

Any solvent deemed suitable for the desired application/substrate may be used. This includes considerations of cost, color, ease of application, toxicology, environmental impact, regulatory status, effect on film formation and finished properties such as gloss, levelling, taste, flexibility, surface hardness, tensile strength, modulus, abrasion resistance, stain resistance, porosity, release/retention/absorption of target compounds, adhesion, cohesion, and ease of removal, e.g., methanol, ethanol, isopropanol, butanol, water, methylene glycol, ethylene glycol, propylene glycol, butylene glycol, neopentyl glycol, hexylene glycol, acetone, methyl ethyl ketone, ethyl acetate, butyl acetate, cyclohexanone, cyclohexane, methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, trichloroethylene, perchloroethylene, methyl glycol acetate, toluene, benzene, diethyl ether, benzyl alcohol, and glycerin. The solvent is present in an amount of about 10% to about 99.5% by weight based upon the total weight of the mixture, although about 60% to about 90% by weight based upon the weight of the total mixture is preferred, with an amount of 80% by weight being further preferred.

The rheology modifier is selected to adjust the flow properties of the mixture so that it will remain on a vertical surface without running or creeping. The rheology modifier can be any of the known inorganic rheology modifiers such as clays, such as laponite, bentonite, and the like, and thickener grade silicas, which are well known for use in paints and coatings, commonly used gums, resins, exudates, animal rendering products and byproducts, such as gelatin or keratin, plant extracts, alginates, cellulose, galactomannans, bacterial products, such as Xanthan gum, and derivatives these compositions, including methyl-, hydroxypropyl-, acetate phthalate, acetate, methoxy, hydroxypropoxy, acetyl, phthalyl, hydrolysates, or salts (Li, Na, K, Ca, Mg, Al, Zn, B, Fe, Cu, Ni), or combinations thereof. They may also be synthetic polymeric rheology modifiers, including homopolymers, copolymers, interpolymers, block polymers, and graft polymers, either crosslinked or substantially linear, derived from monomers known to those skilled in rheology modification such as (meth)acrylic acid homo- and copolymers, including those to be found in U.S. Patents 2,798,053; 3,940,351; 5,034,486; 5,034,487; 5,034,488; 4,062,817; 3,940,351; 2,340,110;

WO 02/26196 PCT/US01/42120
2,340,111; 2,533,635. A preferred rheology modifier is 2-hydroxypropyl cellulose. Other
rheology modifiers could include crosslinked acrylic acid polymer and copolymers, such as
Carbopol polymer from Noveon Inc. and Acrypol polymers from Corel Pharma-Chem, and
the S-1700-L series of polymers from SNP, Inc. The rheology modifier is present in an
5 amount of about 0.01% to about 40% by weight based upon the weight of the total mixture,
although an amount of 1% by weight is preferred.

The dispersants may be chosen from many known in the arts concerned with
particulate dispersion, particularly pigment dispersion, where compatible with the desired
application and/or substrate. A dispersant or plasticizer may not be necessary if the polymer
10 allows for the mixing and dispersion of the ingredients. Usually, this is not the case, but it
will depend upon the polymer chosen. They may also be selected for reasons described in the
choice of solvents above. e.g. sodium lauryl sulfate, polyoxyethylene alkyl ethers,
polyoxyethylene castor oil derivatives, polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters,
polyethylene glycols (PEG), polypropylene glycols (PPG), polyethylene-polypropylene
15 copolymers/block polymers (PEG/PPG), unsaturated polyoxyethylene ethers, silicone
copolyols, perfluoroalkyl copolyols. The dispersant is present in an amount of about 0.01%
to about 5% by weight based upon the weight of the total mixture, with an amount of 0.5% by
weight being further preferred.

Plasticizers can be added specifically for the purpose of film property modification or
20 may be added primarily for other functions including solvent, dispersant, or another film
former. These additives are well known in the plastic and film forming arts, e.g., PEG, PPG,
PEG/PPG, phthalic esters, phosphoric esters, esters of adipic, azelaic, glutaric or sebacic
acid, fatty acid esters or pentaerythritol and their epoxides, citric esters, esters of acetic,
propionic or butyric acid, esters of ethylbutyric or ethyl hexanoic acid, glycol esters, benzoic
25 esters, trimellitic esters, sulfonic esters, sulfonamides, anilides, alcohols, ethers, ketones, and
abietic derivatives. The dispersant is present in an amount of about 0.01% to about 5% by
weight based upon the weight of the total mixture, although an amount of 0.5% by weight is
preferred.

Colorants or opacifiers may include both soluble and insoluble compounds and their
30 mixtures known to the arts concerned with coloring, e.g., titanium dioxide, iron oxides and
their hydrates, carbon blacks, talc, clays, dyes, lakes, gold and various pigments. The colorant
or opacifier is present in an amount of about 0% (i.e., none) to about 30% by weight based
upon the weight of the total mixture, although an amount of about 1 to about 10% by weight
is preferred. The colorant can be such as would match the surrounding teeth or could be in a

WO 02/26196 PCT/US01/42120
non-tooth color, such as colors for athletic events, holidays, temporary gold teeth or glow-in-the-dark colors.

Additionally, compounds can be added specifically to promote other desirable qualities of the in-process product, finished product, or its resultant film. It is also possible to realize similar qualities from multi-functional ingredients added for other primary benefits. Such desirable qualities may include considerations listed in the choice of solvents above.

The composition of the present invention is primarily for use as a tooth coating, though it could be used as a protective barrier, a diffusion limiting, controlled release coating, a carrier for a drug substance, a low-concentration, long-duration bleaching or surface treating agent, an antimicrobial (chlorhexidines), or some similar application.

The composition is applied by spraying, brushing, or other convenient coating process. The process is not critical, although brushing is the most practical and is preferred. Although the application devices is not critical, one convenient way of applying the composition would be a tube having a wicking device to deliver the coating to a tip which protrudes from the tube. The tip is then pressed against the tooth to deliver the coating. This type of device is similar to a "magic marker". Other devices include a container and brush similar to that for nail polish and the felt pads used for applying make-up.

The coating of the present invention is used as a cosmetic covering over undesirable appearing teeth. It can be applied to the surface of the tooth, but is not a permanent correction because it can be easily removed. It can be used to cover the surfaces of the teeth or to cover old and discolored fillings, or to cover the dark margins of crowns due to gum recession, or to coat crowns that no longer match so that the crown does not have to be replaced. It can also be used to cover a tooth that has a gray appearance due to root canal therapy or large amalgam fillings. The coating of the present invention does not alter the tooth in any way, except the color, and it is reversible. It is designed to be affordable because it does not require a licensed professional for bleaching, bonding, crowns, or veneers. Although not necessary, if desired, the surface of the tooth could be etched using a citric acid wash or a phosphoric acid (33% concentration) treatment (if done professionally by a dentist) to promote greater adhesion and a longer retention time.

The following example is illustrative of the present invention, and should not limit the scope of the invention.

WO 02/26196

PCT/US01/43120

Example 1:

Ingredient	wt. %	Function
Ethanol	79.10	Solvent/Preservative
5 Eudragit RS 100	10.00	Film Former/Rheology Modifier
Klucel HF Pharm	00.60	Rheology Modifier/Film Former
Tween 80	00.30	Dispersant/Plasticizer
Titanium Dioxide	10.00	Opacifier/Colorant
Total:	100.00	

10

Preparation:

1. (optional) Freeze grind Eudragit to a powdered form to facilitate its dissolution.
2. Dissolve Eudragit into ethanol.
3. Add Tween 20 to the Eudragit solution and disperse TiO₂ in the same under high
- 15 shear conditions (rotor-stator, colloid mill, ball mill, etc.). This may be done prior to step 1. where the shear necessary is detrimental to the film former(s).
4. Disperse Klucel into the Eudragit solution and mix at moderate shear (marine impeller, etc.) to fully dissolve and extend the Klucel.

Removal of the film coating may be easily and safely effected using a solution of 70% ethanol, or of similar composition as the original carrier solvent medium. This allows the

20 removal of the film under controlled and mild conditions not likely to be found day-to-day in the oral cavity thus preventing its premature removal. The film in Example 1 has endured without significant change for four days, at which time it was easily removed in about one minute cleanly and completely with an 80% solution of ethanol in water.

25

Description of Selected Ingredients:

Ingredient	Description	Source
Eudragit RS 100	A salt of a copolymer of ethylacrylate, methylmethacrylate and trimethylammonioethylmethacrylate (EA:MA:TMAEMA = 1:2:0.1); MW = 150,000	Rohm Pharma GmbH
Klucel HF Pharm	2-hydroxypropyl cellulose	Aqualon
Tween 80	Polyoxyethylene sorbitan monoleate	ICI

WO 02/26196

PCT/US01/42120

The foregoing embodiments of the present invention have been presented for the purposes of illustration and description. These descriptions and embodiments are not intended to be exhaustive or to limit the invention to the precise form disclosed, and obviously many modifications and variations are possible in light of the above disclosure.

- 5 The embodiments were chosen and described in order to best explain the principle of the invention and its practical applications to thereby enable others skilled in the art to best utilize the invention in its various embodiments and with various modifications as are suited to the particular use contemplated. It is intended that the invention be defined by the following claims.

WO 02/26196

PCT/US01/42120

What we claim is:

1. A film forming composition for coating teeth comprising the following:
 - 5 A) about 0.5 % to about 30% by weight, based upon the weight of the composition, of a film forming polymer;
 - B) about 10% to about 99.5% by weight, based upon the weight of the composition, of solvent;
 - C) about 0.01% to about 40% by weight, based upon the weight of the composition, of a rheology modifier; and
 - 10 D) optionally up to about 30% by weight, based upon the weight of the composition, of an opacifier or colorant.
2. The composition of claim 1 wherein the film forming polymer is selected from the group consisting of natural and synthetic polymers.
- 15 3. The composition of claim 1 wherein the film forming polymer is a (meth)acrylate copolymer.
4. The composition of claim 1 wherein the film forming polymer is a salt of a copolymer of ethylacrylate, methylmethacrylate and
- 20 trimethylammonioethylmethacrylate.
5. The composition of claim 1 wherein the film forming polymer is present in an amount of about 1% to about 20.0% by weight.
- 25 6. The composition of claim 1 which further includes a dispersant or plasticizer.
7. The composition of claim 1 which further includes a dispersant or plasticizer in an amount of about 0.01% to about 15% by weight, based upon the weight of
- 30 the composition.
8. The composition of claim 7 wherein the dispersant is polyoxyethylene sorbitan monolaurate.

WO 02/26196

PCT/US01/41120

9. The composition of claim 7 wherein the dispersant or plasticizer is present in an amount of about 0.1% to about 5.0% by weight.
10. The composition of claim 1 wherein the solvent is ethanol.
- 5 11. The composition of claim 1 wherein the solvent is present in an amount of about 60.0% to about 80.0% by weight
- 10 12. The composition of claim 1 wherein the rheology modifier is hydroxy propyl cellulose.
13. The composition of claim 1 wherein the rheology modifier is present in an amount of about 0.05% to about 40.0% by weight
- 15 14. The composition of claim 1 wherein the opacifier is titanium dioxide.
15. The composition of claim 1 wherein the opacifier or colorant is present in an amount of about 0.01% to about 30% by weight.

【國際調查報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inver
 not Applicable to He
 PCT/US 01/42120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K6/00 A61K6/083 A61K6/02

According to International Patent Classification (IPC) as to both exte^{nal} classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are indicated in the boxes searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 404 558 A (YISSUM RES DEV CO ;PERIO PROD LTD (IL)) 27 December 1990 (1990-12-27) page 9, line 21 - line 23 tables XX,XXV claims	1-11, 13, 15
X	EP 1 027 877 A (KAO CORP) 16 August 2000 (2000-08-16) paragraph '0027' - paragraph '0031! claims	1-3, 5, 10-15
X	US 4 032 627 A (SUCHAN JOSEPH I ET AL) 28 June 1977 (1977-06-28) cited in the application Formulae I,II claims	1-3, 5, 10-15

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of part C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document be published on or after the international filing date
- "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to show that the publication date of another citation or other special reasons (see, specification)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority claim claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

11 March 2002

20/03/2002

Name and mailing address of the ISA

Authorized officer

European Patent Office, P.O. Box 10 Patentstr. 2
 NL - 2200 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 540-2040, Tx. 31 601 opt 04,
 Fax (+31-70) 540-3018

Thornton, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. nat. Application No. PCT/US 01/42120
C.(Conventions) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 112 750 A (SATO PHARMA ;SUNTORY LTD (JP)) 4 July 2001 (2001-07-04) paragraphs '00171', '00181', '00211', '00231', '00261' claims	1-7, 9, 11-15
E	EP 1 138 308 A (HANIX CO LTD) 4 October 2001 (2001-10-04) paragraph '00251' examples claims	1-3, 5, 10-13, 15

Form PCT/ISA/210 (preparation of second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				Inventor of Application No. PCT/US 01/42120	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 0404558	A	27-12-1990	US	5330746 A	19-07-1994
			US	5160737 A	03-11-1992
			AU	631655 B2	03-12-1992
			AU	5766790 A	17-01-1991
			CA	2019410 A1	21-12-1990
			EP	0404558 A1	27-12-1990
			IL	94749 A	24-01-1995
			JP	3128316 A	31-05-1991
			US	5438076 A	01-08-1995
			US	5648399 A	15-07-1997
EP 1027877	A	16-08-2000	JP	11092350 A	06-04-1999
			EP	1027877 A1	16-08-2000
			WO	9915131 A1	01-04-1999
US 4032627	A	28-06-1977	GB	1434081 A	28-04-1976
EP 1112750	A	04-07-2001	EP	1112750 A1	04-07-2001
			CN	1320046 T	31-10-2001
			WO	0103742 A1	18-01-2001
EP 1138308	A	04-10-2001	JP	2001278725 A	10-10-2001
			AU	3135401 A	04-10-2001
			EP	1138308 A2	04-10-2001
			US	2001037750 A1	08-11-2001

Form PCT/ISA/210 (Rev. 1 July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BC, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, R O, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(71)出願人 503111045

ディーン・エム・フレイト

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 1 1 クリーブランド、ウェスト ワンハンドレッド・サー

ティ・フィフス・ストリート 3 6 7 5

(74)代理人 100080609

弁理士 大島 正孝

(72)発明者 トーマス・アール・パタッカ

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 3 1 インディペンデンス、ラトニア・ロード 6 3 2 6

(72)発明者 グレゴリー・ジー・パタッカ

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 3 1 インディペンデンス、メドウブルック・ブルバード

6 7 9 8

(72)発明者 ディーン・エム・フレイト

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 1 1 クリーブランド、ウェスト ワンハンドレッド・サー

ティ・フィフス・ストリート 3 6 7 5

F ターム(参考) 4C089 AA06 BA06 BC05 BE03 BE15